

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Издательство Алтайского государственного университета
Барнаул 2002

Составители: к. х. н., доцент В.С. Смородинов,
к. х. н., доцент О.Н. Логинова,
к. х. н., доцент И.Е. Стась
Рецензенты: д. ф-м. н., профессор С.А. Безносюк,
к. х. н., доцент В.А. Брамин,

Решение обратных задач химической кинетики методом изменения давления. Методические указания к практическим и семинарским занятиям включают индивидуальные расчетные задания по химической кинетике, вывод кинетических уравнений и кинетические особенности реакций распада и присоединения. Предназначены для самостоятельной работы студентов 3–4 курсов по специальности 011000 "Химия".

План УМД 2002 г., п. 73

Подписано в печать 5.04.2002 г. Формат 60х90/16.
Бумага газетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,5.
Тираж 100. Заказ _____ .

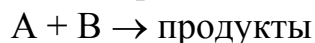
Типография Алтайского государственного университета
656099, Барнаул, ул. Димитрова, 66

СОДЕРЖАНИЕ

Содержание.....	3
Решение обратных задач.....	4
I. Мономолекулярные реакции.....	7
II. Реакции присоединения.....	10
Вывод кинетических уравнений.....	11
I. Мономолекулярные реакции.....	11
1. Реакции первого порядка.....	11
2. Реакции n-го порядка.....	12
Пример определения константы скорости.....	13
Определение давления $p_{1/2}$ перехода во второй порядок.....	16
Примеры	16
II. Реакции присоединения.....	20
Кинетика газофазных реакций.....	22
Задание 1	22
I. Мономолекулярные реакции.....	22
II. Реакции присоединения.....	23
Задание 2.....	24
Ответы на задания 1 и 2	26
Список литературы.....	28

Решение обратных задач при изучении кинетики газофазных реакций методом изменения давления

В химической кинетике различают прямые и обратные задачи. Прямые задачи представляют собой расчет текущих концентраций реагентов или связанное с ними изменение свойств систем. В обратных задачах рассматривается математическая обработка экспериментальных кинетических данных с целью определения кинетических и иных параметров реакций. При изучении скорости реакций используются различные методы анализа реакционных смесей. Для гомогенной реакции



уравнение скорости реакции имеет вид:

$$\omega = - \left(\frac{\delta c_A}{\delta t} \right)_V = k c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2}, \quad (1)$$

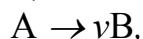
где n_1 и n_2 – кинетический порядок реакции по компонентам. Из (1) следует, что наиболее эффективным является определение текущих концентраций исходных веществ (c_A и c_B) с использованием химических методов анализа. Физические методы анализа чаще применяются при кинетическом контроле реакций первого и псевдопервого порядка, а также при изучении кинетики быстрых реакций. Эти методы основаны на изменении физических свойств системы, связанном с изменением содержания исходных веществ или продуктов реакции.

В данной работе в качестве физического свойства системы рассмотрено изменение давления p газофазной реакции при постоянстве объема V и температуры T . Решение обратных кинетических задач в таких реакциях является полезным в практическом освоении формальной кинетики и применении математических методов (определении порядка и стехиометрии реакций, константы скорости). При выводе кинетических уравнений приняты следующие допущения:

1. Газофазные реакции протекают с изменением числа молекул газа.
2. Константы скорости малы; рассматриваются начальные скорости, когда реакции можно считать практически необратимыми.
3. Давление газовой смеси не очень велико и к ней применимо уравнение состояния идеального газа.
4. Как правило, не рассматриваются теории химической кинетики, а также принципиальные схемы измерения давления газовых смесей.

Рассматриваются следующие газофазные реакции:

I. Мономолекулярные реакции (термическая диссоциация, распад, пиролиз):



где ν – число молекул газообразных продуктов, образующихся из одной исходной молекулы. Справочные данные по кинетике газофазных реакций имеются, например, в [1–6].

II. Реакции присоединения [5]:



Прямая кинетическая задача представляет здесь вывод кинетического уравнения давления газовой смеси при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$:

$$p = f(k, t, n, v, T, p^0),$$

где n – порядок реакции;

k – константа скорости реакции, по размерности соответствующая порядку реакции;

t – время от начала реакции;

T – абсолютная температура;

p^0 – начальное давление газовой смеси.

Обратная задача решается на основе уравнения (1) двумя методами:

а) интегральный метод приводит к получению линейной функции $p(t)$, пригодной для совместного определения значений k и n по экспериментальным данным или даже k , n и v – с помощью итерации (подбора v и n).

б) дифференциальный метод приводит к уравнению $\ln p/\Delta t = f(k, n, v, T, p^0)$, пригодном для определения k , а с применением итерации – также и n .

В основе математических выводов используются известные уравнения:

1) уравнение состояния идеальной газовой смеси

$$pV = \Sigma n_i RT, \quad (2)$$

$$\text{и } c_A = n_A/V = p_A/RT, \quad (3)$$

где Σn_i – общее число молей газовой смеси; c_A и n_A – мольно-объемная концентрация (моль/м³) и число молей газа А;

2) интегральная форма уравнения (1), которая для мономолекулярной реакции имеет вид:

$$1/c^{n-1} = 1/c_0^{n-1} + k_n t (n-1) \text{ при } n > 1 \quad (4)$$

$$\text{и } \ln c = \ln c_0 - kt \text{ при } n=1, \quad (5)$$

где $c = c_A$ и c_0 – начальная концентрация газа А. Уравнение (4) применимо также для реакций присоединения при $c_A^0 = c_B^0$ (случай II, а) и при $2c_A^0 = c_B^0$ (случай II, б).

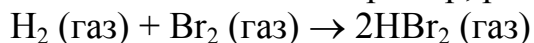
Кинетика газофазных реакций изложена в [1–4].

Отмечается [4], что метод, выбираемый для контроля концентраций, зависит от природы участвующих в реакциях веществ и от скорости реакции. Медленные реакции могут контролироваться классическими методами. Применяют различные методы контроля и анализа. Часто выбирают метод изменения давления, если реакция протекает в газовой фазе и сопровождается изменениями давления, и тогда ее протекание можно контролировать, регистрируя изменения давления во времени. Примером является разложение оксида азота (V):



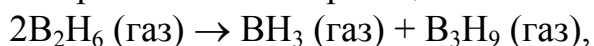
Из каждого моля Na_2O_5 образуется 5/2 молей газообразных продуктов и, таким образом, в ходе реакции общее давление в системе увеличивается. Этот метод не применим для реакций, которые протекают без изменения давления

(например, изомеризация), и для реакций в растворах. В этом случае может применяться спектроскопический анализ. Например, реакция:



может изучаться по контролю интенсивности поглощения видимого света бромом.

Кинетика реакции пиролиза диборана [7] $\text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{BH}_3 (\text{газ})$ при $T = 373\text{K}$ и $p^\circ = 6,68 \cdot 10^4$ Па имеет порядок, равный $n = 3/2$, что вполне объясняется схемой Линдемана. Термодинамическая и кинетическая характеристика этой реакции приводится в [8, 9]. При термическом разложении диборана протекает также реакция

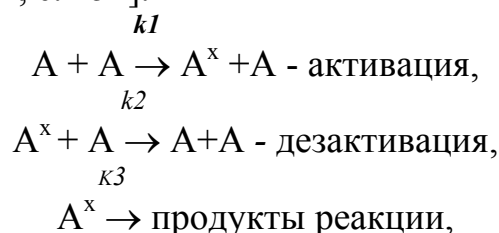


но она не приводит к изменению числа молекул и давления, рассматривается обычно как промежуточная стадия и не учитывается в дальнейших расчетах.

I. Мономолекулярные реакции

Большое число газофазных реакций при обычных давлениях удовлетворяет кинетическим уравнениям первого порядка, при этом константа скорости реакции не зависит от начального давления (при $V = \text{const}$); на кинетику не оказывает влияние наличие примесных газов. Однако при понижении давления для большинства мономолекулярных реакций наблюдается явление перехода в реакции второго порядка, и значение константы скорости систематически уменьшается.

Такой механизм мономолекулярных реакций позволяет объяснить схема, основанная на представлениях о столкновении молекул (Линдеман, 1922), при которых накапливается достаточная колебательная энергия, необходимая для разрыва связей и распада молекулы. Предложенная схема состоит из трех стадий [1, с. 152]:



где A^x – возбужденная молекула.

На основе принципа стационарных концентраций Боденштейна при установившемся процессе концентрация активных молекул A^x принимается постоянной, что приводит к уравнению скорости реакции

$$\omega = - \left(\frac{\delta c}{\delta t} \right)_V = \frac{k_1 k_3 c^2}{k_2 c + k_3}, \quad (6)$$

где c – концентрация газа А. Анализ этого уравнения в двух предельных случаях ($p \rightarrow \infty$ и $p \rightarrow 0$) просто объясняет изменение порядка с изменением давления и изменением соотношения между временем жизни активных молекул A^x и временем между столкновениями молекул.

Согласно основному постулату химической кинетики для мономолекулярных реакций имеем:

$$\omega = - \left(\frac{\delta c}{\delta t} \right)_V = kc, \quad (7)$$

где k – константа скорости, определяемая из опыта как для мономолекулярной реакции. Из сравнения (6) и (7) находим:

$$k = \frac{k_1 k_3 c}{k_2 c + k_3}$$

или $\frac{1}{k} = \frac{k_2}{k_1 k_3} + \frac{1}{k_1} \left(\frac{1}{c} \right), \text{ где } \frac{1}{c_A} = \frac{RT}{p_A}.$

Отсюда с учетом (3) и, заменяя $k_2/k_1 k_3 \equiv 1/k_\infty$, получим:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_\infty} + \frac{RT}{k_1} \left(\frac{1}{p_A} \right). \quad (8)$$

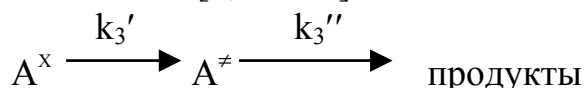
Имеются экспериментальные примеры выполнения этой линейной зависимости в координатах $1/k$ и $1/p_A$, позволяющие вычислить предельную константу скорости k_∞ при больших давлениях, формально при $p \rightarrow \infty$. Значительно чаще линейная зависимость искажается, и точное определение затруднительно (кстати, экстраполяцию можно проводить только в области высоких давлений, так как в этой области мономолекулярный характер процесса не искажен).

Уравнение (8) позволяет определить давление $p_{1/2}$ перехода реакции во второй порядок при понижении давления, при котором константа скорости равна половине ее максимального значения k_∞ :

$$p_{1/2} = \frac{k_\infty}{k_1} RT. \quad (9)$$

Численные значения $p_{1/2}$ для некоторых реакций приведены в [1, с. 150; 2, с.248].

Одна из причин расхождения схемы Линдемана с опытом состоит в том, что бимолекулярное столкновение дает лишь общее неспецифическое возбуждение молекулы (A^x), у которой имеется достаточная для реакции энергия, но эта энергия распределена по нескольким связям. А активированное состояние молекулы A^\ddagger получается только в том случае, если имеется достаточно времени, чтобы энергия возбуждения накопилась на ключевой связи. В результате такого особого возбуждения молекула подготовлена для реакции. Таким образом, мономолекулярная стадия механизма (третья стадия схемы Линдемана) принимает вид [4, с. 431]



вместо одной стадии с константой скорости k_3 . Учет этой детали в схеме механизма уменьшает несоответствие между теоретической и опытной зависимостью k от давления и использован многими авторами (Гиншельвуд,

Кассель, Слетер) в дальнейшем развитии теории мономолекулярных газофазных реакций.

Иногда при низких давлениях наблюдается резкий рост константы скорости [1, с. 152]. Это объясняют появлением при низких давлениях значительного количества свободных радикалов, способных вступать во взаимодействие с исходным веществом по цепному механизму. При добавлении газов, взаимодействующих со свободными радикалами, цепь обрывается, и величина константы скорости становится соответствующей истинному мономолекулярному распаду. В случае образования свободных радикалов необходимо найти более сложный цепной механизм; при этом применяют приближение стационарности для всех радикальных частиц [4, с.434].

Большая часть реакций, имеющих технологическое значение, протекает с достаточной скоростью только в присутствии катализаторов.

II. Реакция присоединения

Такие реакции представляют собой реакции, обратные мономолекулярному распаду; в них участвуют два различных вещества. Простые кинетические уравнения в этом случае получаются только при определенных соотношениях начальных концентраций исходных веществ, а именно:



Бимолекулярные реакции подчиняются кинетическим уравнениям второго порядка, и при цепном механизме имеют дробный порядок, например, для реакции $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$ скорость реакции

$$\omega = - \left(\frac{\delta c}{\delta t} \right)_V = k c_{CO} \cdot c_{Cl_2}^{3/2}.$$

Особенностью трехмолекулярных реакций является сложная зависимость константы скорости от температуры T , а именно на кривой зависимости k от T обычно наблюдается минимум. Это приводит к тому, что (по справочным данным [5, с. 866]) константа скорости реакции $O_2 + 2NO \rightarrow 2NO_2$ при повышении температуры от $-130^\circ C$ до $389^\circ C$ непрерывно уменьшается от $1,48 \cdot 10^5$ до $2,5 \cdot 10^{-3}$, а для реакции $Cl_2 + 2NO \rightarrow 2NOCl$ в интервале $0 \div 197^\circ C$ она увеличивается от 5,4 до 191 $((л/моль)^2 л/с)$.

Выводы всех кинетических уравнений выполнены авторами разработки на основе единой методики для реакций распада и присоединения.

Вывод кинетических уравнений

В основе вывода использованы следующие уравнения:

1. Уравнение скорости реакции (1) и его интегральные формы для

реакций n -го и первого порядка (4, 5).

2. Уравнение состояния идеальной газовой смеси (2) и выражения для начальной и текущей концентрации газа на его основе.

I. Мономолекулярные реакции

1. Реакция первого порядка $A \rightarrow \nu B$

молей: $(n^0 - x) \nu x$

$$\sum n_i = n^0 + (\nu - 1)x = \frac{p^0 V}{RT} + (\nu - 1)x = \frac{pV}{RT};$$

$$x = \frac{V(p - p^0)}{RT(\nu - 1)}; n_A = \frac{V}{RT(\nu - 1)}(\nu p^0 - p); c_0 = \frac{p^0}{RT}; \quad (10)$$

$$p_A = \frac{\nu p^0 - p}{\nu - 1}; \quad (11)$$

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{\nu p^0 - p}{(\nu - 1)RT}; \quad (12)$$

$$-\left(\frac{\delta c_A}{\delta t}\right)_V = \frac{1}{(\nu - 1)RT} \left(\frac{\delta p}{\delta t}\right)_V. \quad (13)$$

Подставляем выражение для c_A (12) в (5):

$$\ln(\nu p^0 - p) = \ln(\nu - 1)p^0 - kt. \quad (14)$$

Отсюда после преобразований имеем:

$$p = p^0 \left[\nu - (\nu - 1)e^{-kt} \right] \quad (15)$$

Подставляем необходимые величины (12,13) в (7)

$$\left(\frac{\Delta \ln p}{\Delta t}\right)_V = k \left(\nu \frac{p^0}{p_{\text{средн}}} - 1 \right), \quad (16)$$

где $p_{\text{средн}}$ – среднее давление за время Δt .

Отсюда предел при $t \rightarrow 0$:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta \ln p}{\Delta t} \right)_V = k(\nu - 1)$$

2. Реакции n -ого порядка $A \rightarrow \nu B$

После подстановки выражений (10) и (12) в (4) и преобразований получим:

$$\frac{1}{(\nu p^0 - p)^{n-1}} = \frac{1}{[p^0(\nu - 1)]^{n-1}} + kt(n-1) \frac{1}{[(\nu - 1)RT]^{n-1}}. \quad (17)$$

Отсюда

$$p = \nu p^0 - \frac{(\nu - 1)}{\left[\frac{1}{p_0^{n-1}} + kt(n-1) \frac{1}{(RT)^{n-1}} \right]^{\frac{1}{n-1}}}. \quad (18)$$

Подставляем выражения (13) и (12) в (1) и после преобразований получим дифференциальное уравнение:

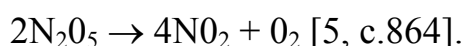
$$\left(\frac{\Delta \ln p}{\Delta t} \right)_v = k \left[\frac{p_{\text{средн}}}{RT (v - 1)} \right]^{n-1} \left(v \frac{p^0}{p_{\text{средн}}} \right)^n. \quad (19)$$

Это уравнение вида $y = kx$, наряду с (17), пригодно для совместного определения v и n методом итерации (подбора возможных значений v и n). Для контроля правильного определения параметров запишем предел при $t \rightarrow 0$:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta \ln p}{\Delta t} \right)_v = k (v - 1) \left(\frac{p^0}{RT} \right)^{n-1}.$$

Частные случаи формул (14–16) и (17–19) при определенных значениях $v = 1,5; 2; 2,5; 3$ и $n = 1; 1,5; 2$ в данной работе не рассматриваются (всего 12 случаев).

Пример определения константы скорости известной мономолекулярной реакции по изменению давления $p(t)$



Для графического определения константы скорости этой реакции по опытной зависимости $p(t)$ при $T = 338 \text{ K}$ и средних давлениях ($n = 1$) используем формулы (38, 40). Исходные данные $p(t)$, а также расчетные величины внесены в таблицу 1 и показаны на рисунке 1 (интегральный метод) и на рисунке 2 (дифференциальный метод).

Таблица 1

К определению константы скорости разложения N_2O_5

t, c	$p \cdot 10^{-3}, \text{Па}$	$\ln(5p^0 - 2p)$	$\Delta \ln p / \Delta t \cdot 10^3$	$1/2(5p^0/p_{\text{сред}} - 2)$
0	7,997	10,085*	7,350**	1,500
10			6,554	1,336
20	9,117	9,987		
30			5,278	1,077
40	10,132	9,889		
50			4,346	0,887
60	11,052	9,791		
70			1,642	0,743
80	11,887	9,693		
90			3,087	0,630
100	12,664	9,595		

Из (38): $k = 0,490 / 100 = 4,90 \cdot 10^{-3} c^{-1}$.

При $t = 0$: $\ln(5p^0 - 2p) = \ln 3p^0 = 10,085^*$.

Из (40): $k = 3,467 \cdot 10^{-3} / 0,7064 = 4,91 \cdot 10^{-3} c^{-1}$.

$$\lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta \ln p}{\Delta t} \right)_v = (3 / 2)k = 7,350 \cdot 10^{-3} c^{-1} **.$$

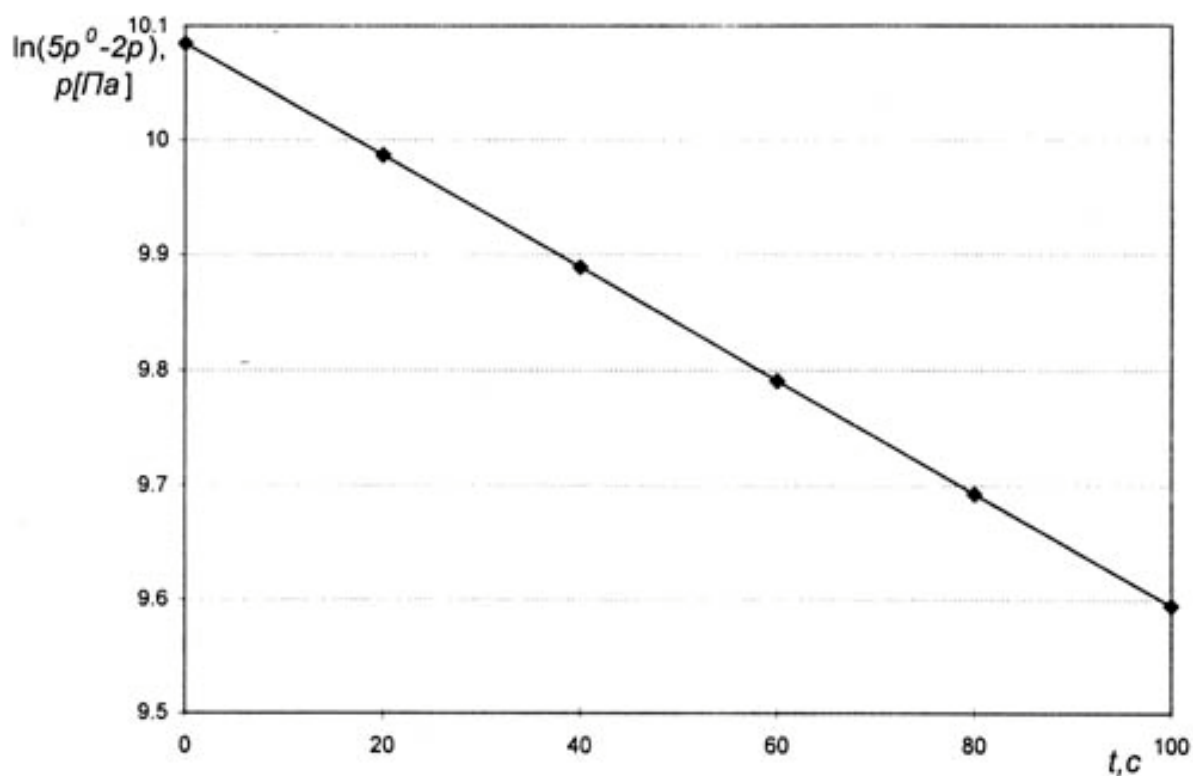


Рис. 1. Графическое определение константы скорости распада N_2O_5 при 338к по уравнению (38) по данным [5, с. 864]

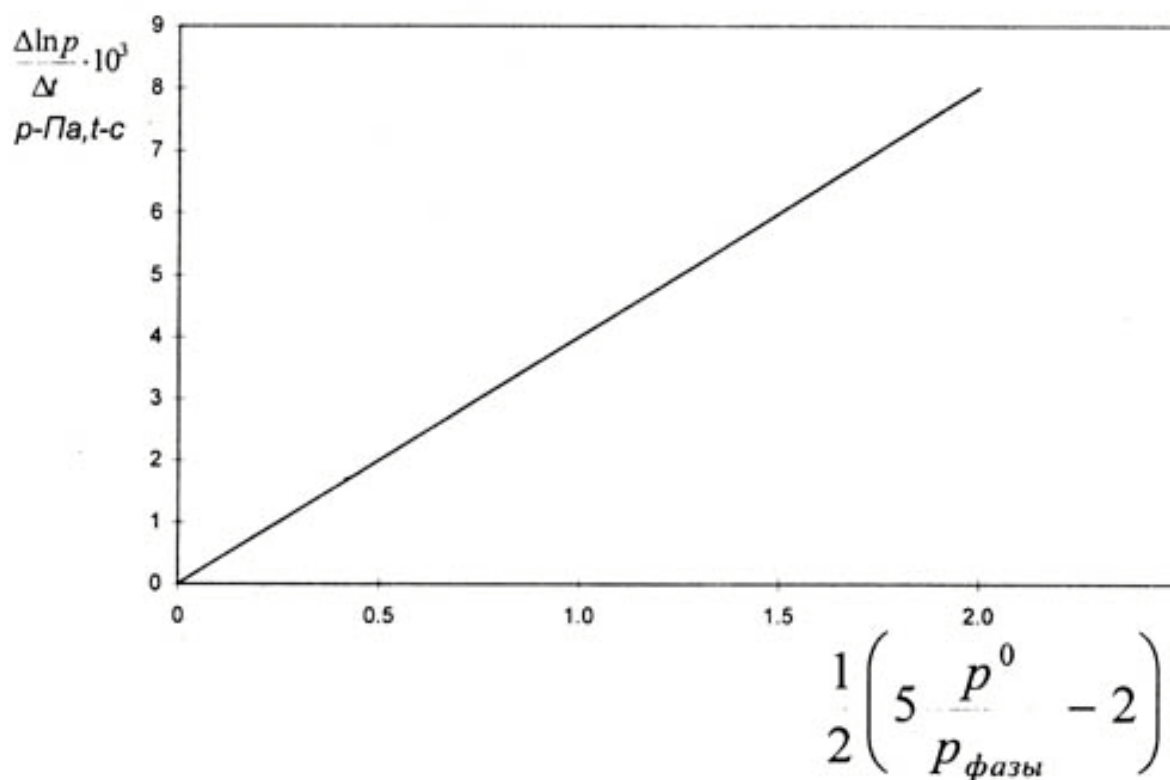


Рис. 2. Графическое определение константы скорости распада N_2O_5 при 338к по уравнению (40) по данным [5] (стрелкой указано увеличение времени)

Определение давления $p_{1/2}$ перехода мономолекулярной реакции во второй порядок при понижении давления

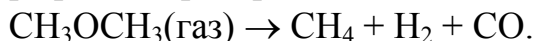
Такие расчеты проводятся формально одним из двух методов:

1. По эмпирическим формулам зависимости эффективной константы скорости мономолекулярного распада от начального давления.

Примеры

Пример 1

В качестве примера рассмотрим реакцию



Для этой реакции хорошо выполняется закономерность (8), полученная на основе схемы Линдемана. Так, при $T = 777 \text{ K}$ [10, с. 155] имеем:

$$\frac{1}{k} = 1170 + 213.3 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{p_A} \right),$$

где P_A - начальное давление диметилового эфира, Па; k - эффективная константа скорости, с^{-1} . Отсюда с помощью формул (8, 9) получим:

$$\begin{aligned} k_{\infty} &= 8.56 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}; \\ k_1 &= \frac{RT}{213.3 \cdot 10^5} = 3.029 \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}; \\ p_{1/2} &= \frac{k_{\infty} RT}{k_1} = 18.26 \text{ кПа}. \end{aligned}$$

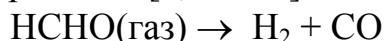
Отметим, что приведенные в [1, с. 150] данные ($p_{1/2} = 46,7 \text{ кПа}$) не согласуются с полученным выше. Аналогично не согласуются приведенные там данные и по константам скорости (при $T = 825 \text{ K}$ $k = 13,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), если учесть, что в [5, с. 866] $k = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при той же температуре.

Заметим также, что величину $p_{1/2}$ можно определить по опытным данным $p(t)$ только при сравнительно небольших давлениях, когда порядок реакции $n \neq 1$, поскольку эффективная константа скорости k рассчитывается по уравнению (14) для первого порядка. Так, для указанной выше реакции величина k зависит от давления только при $p < 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ [11, с. 748].

2. По экспериментальным данным изменения давления $p(t)$.

Пример 2

Для очень медленной реакции [5, с. 865]



при $T = 880 \text{ K}$ по опытным данным $p(t)$ вычисляем эффективные константы скорости реакции по (14) или (29):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{p^0}{2p^0 - p}$$

и парциальные давления, исходного газа HCHO по (11): $p_A = 2p^0 - p$. Затем графическим путем определяем постоянные уравнения (8), а также k_{∞} , k_1 и $p_{1/2}$ по (9). Результаты расчетов занесены в таблицу 2 и показаны на рисунке 3

(назначение графика – показать выполнение линейной зависимости в координатах $k^{-1} - p_A^{-1}$, позволяющее вычислить предельную константу k_{∞} линейной экстраполяцией из любой изученной области давлений как больших, так и малых [1, с. 154]).

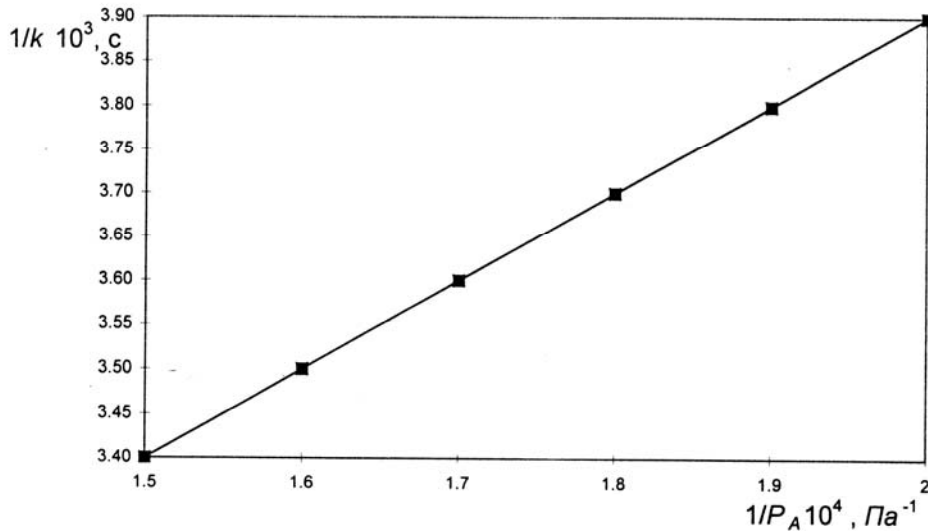


Рис. 3 Графическое определение постоянных уравнения (8) для распада НСНО при 880 К

Таблица 2

К определению $p_{1/2}$ для распада НСНО (газ)

$t \cdot 10^2, \text{ч}$	$p \cdot 10^{-3}, \text{Па}$	$1/k \cdot 10^{-3}, \text{с}$	$1/p_A \cdot 10^4, \text{Па}^{-1}$
0	6,664	—	—
2	7,035	3,488	1,589
4	7,368	3,484	1,678
6	7,667	2,680	1,766
8	7,937	3,775	1,855
10	8,183	3,868	1,943

Последовательно находим:

$$\frac{\Delta \left(\frac{1}{k} \right)}{\Delta \left(\frac{1}{p_A} \right)} = \frac{RT}{k_1} = 1.073 \cdot 10^{-7};$$

$$k_1 = 3.044 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 / \text{моль} \cdot \text{ч};$$

$$k_{\infty} = 5.604 \cdot 10^{-4} \text{ ч}^{-1};$$

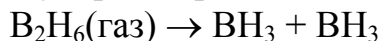
$$p_{1/2} = 6,016 \text{ кПа}.$$

Отметим, что фактическое значение константы скорости при этих давлениях [5, с. 865]

$$k = 3.24 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 / \text{моль} \cdot \text{ч}.$$

Пример 3

Для реакции мономолекулярного распада



при $T = 393\text{K}$ по двум измерениям давления в ходе реакции вычислить давление $p_{1/2}$ перехода реакции во второй порядок при уменьшении давления; полагать $p^\circ = 4 \cdot 10^4 \text{ Па}$. Результаты расчетов показаны в таблице 3.

Таблица 3

К определению давления $p_{1/2}$ для распада B_2H_6

$t, \text{ч}$	40	200
$p \cdot 10^{-4} \text{ Па}$	4,30	5,22
$p_A \cdot 10^{-4} \text{ Па}$	370	2,78
$k \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$	1,95	1,82
$1/p_A \cdot 10^5 \text{ Па}^{-1}$	2,70	3,60
$1/k, \text{ч}$	513	550

Определяем постоянные уравнения (8)

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_\infty} + \frac{RT}{k_1} \left(\frac{1}{p_A} \right) :$$

$$RT / k_1 = \Delta(1/k) / \Delta(1/p_A) = 366 / 8.94 \cdot 10^{-5} = 4.09 \cdot 10^6 \text{ Па} \cdot \text{ч};$$

$$k_1 = RT / 4.09 \cdot 10^6 = 7.98 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 / \text{моль} \cdot \text{ч}$$

$$1/k_\infty = 550 - 4.09 \cdot 10^6 \cdot 3.60 \cdot 10^{-5} = 402;$$

$$k_\infty = 2.49 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1};$$

$$p_{1/2} = RTk_\infty / k_1 \cdot 10^{-3} = 10.17 \text{ кПа}.$$

II. Реакции присоединения

Реакция в общем виде запишется:



$$\text{Молей: } \left(\frac{n^0}{1 + \nu} - x \right) \quad \left(\frac{\nu n^0}{1 + \nu} - \nu x \right) \quad px.$$

Кинетические уравнения упрощаются в случае $c_{\text{B}}^0 = \nu c_{\text{A}}^0$, когда их вывод получается подобным ранее описанному для реакций мономолекулярного распада (10–13). Исходные формулы:

$$c_{\text{A}}^0 = \frac{p^0}{(1 + \nu) RT}; \quad (10, \text{a})$$

$$c_{\text{A}} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{\rho p^0 - (1 + \nu) p}{(1 + \nu) [\rho - (1 + \nu)]}; \quad (12, \text{a})$$

$$- \left(\frac{\delta c_{\text{A}}}{\delta t} \right)_{\nu} = \frac{1}{RT [\rho - (1 + \nu)]} \cdot \left(\frac{\delta p}{\delta t} \right)_{\nu}. \quad (13, \text{a})$$

Основное кинетическое уравнение:

$$\omega = - \left(\frac{\delta c_A}{\delta t} \right)_v = k c_A (v c_A)^{n-1} = k v^{n-1} c_A^n. \quad (1, a)$$

Полагая, что $c_A \equiv c$, $c_A^0 \equiv c_0$ и $2 \leq n \leq 3$, получим интегральное уравнение

$$\frac{1}{c^{n-1}} = \frac{1}{c_0^{n-1}} + k(n-1)v^{n-1}t$$

и после подстановок имеем:

$$\left[\frac{\rho - (1+v)}{\rho p^0 - (1+v)p} \right]^{n-1} = \left(\frac{1}{p^0} \right)^{n-1} + k(n-1)t \left[\frac{v}{(1+v)RT} \right]^{n-1}. \quad (20)$$

Отсюда

$$p = \frac{1}{1+v} \left[\rho p^0 - \frac{\rho - (1+v)}{\left\{ \left(\frac{1}{p^0} \right)^{n-1} + k(n-1)t \left[\frac{v}{(1+v)RT} \right]^{n-1} \right\}^{\frac{1}{n-1}}} \right]. \quad (21)$$

Дифференциальное уравнение, полученное на основе (13,а), (1, а) и (12, а), имеет вид:

$$\left(\frac{\Delta \ln p}{\Delta t} \right)_v = \frac{k v^{n-1}}{p} \left[\frac{\rho p^0 - (1+v)p}{1+v} \right]^n \left\{ \frac{1}{RT [\rho - (1+v)]} \right\}^{n-1}. \quad (22)$$

Предельное выражение запишется:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \left(- \frac{\Delta \ln p}{\Delta t} \right)_v = k \left(\frac{v p^0}{RT} \right)^{n-1} \frac{[(1+v) - \rho]}{(1+v)^n}.$$

Частные случаи формул (20–22) для реакций присоединения здесь не рассматриваются (9 случаев).

Кинетика газофазных реакций

Задание 1. По опытным данным $p(t)$ подтвердить указанный порядок реакции (n) графическим путем (два способа) и определить константу скорости реакции (k). Для мономолекулярной реакции определить также давление $p_{1/2}$ перехода реакции во второй порядок при понижении давления (N4–9).

Таблица 4

I. Мономолекулярные реакции

1.



$T = 668\text{K}$	$t, \text{мин}$	0	2	4	6	8	10	n	Лит-ра
	$p \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	4,798	5,126	5,431	5,716	5,981	6,228	1	5-865

2.



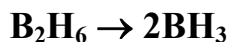
$T = 678\text{K}$	$t, \text{ мин}$	0	2	4	6	8	10	n	Лит-ра
	$p \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	2,399	2,563	2,716	2,858	2,991	3,114	1	5-865

3.



$T = 318\text{K}$	$t, \text{ мин}$	0	10	20	30	40	50	n	Лит-ра
	$p \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	9,333	10,38	11,36	12,25	13,09	13,85	1	5-864

4.



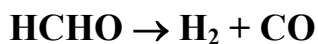
$T = 668\text{K}$	$t, \text{ ч}$	0	40	80	120	160	200	n	Лит-ра
	$p \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	6,68	6,87	7,05	7,23	7,40	7,56	3/2	5-864

5.



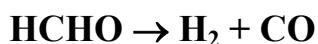
$T = 393\text{K}$	$t, \text{ ч}$	0	40	80	120	160	200	n	Лит-ра
	$p \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	4,00	4,30	4,57	4,81	5,03	5,22	3/2	*

6.



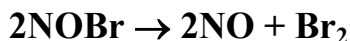
$T = 783\text{K}$	$t \cdot 10^{-3}, \text{ ч}$	0	1	2	3	4	5	n	Лит-ра
	$p \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	2,666	2,800	2,922	3,032	3,133	3,225	2	5-865

7.



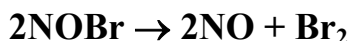
$T = 842\text{K}$	$t \cdot 10^{-2}, \text{ ч}$	0	5	10	15	20	25	n	Лит-ра
	$p \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	1,333	1,447	1,543	1,624	1,695	1,757	2	5-865

8.



$T = 253\text{K}$	$t, \text{ мин}$	0	10	20	30	40	50	n	Лит-ра
	$p \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	6,000	6,244	6,452	6,630	6,786	6,922	2	*

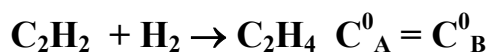
9.



$T = 273\text{K}$	$t, \text{ мин}$	0	1	2	3	4	5	n	Лит-ра
	$p \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	3,000	3,177	3,316	3,429	3,523	3,601	2	4-412

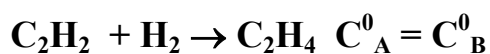
II. Реакции присоединения

10.



$T = 773\text{K}$	$t, \text{ мин}$	0	20	40	60	80	100	n	Лит-ра
	$p \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	6,000	5,820	5,660	5,518	5,390	5,274	2	5-867

11.



$T = 797\text{K}$	$t, \text{ мин}$	0	20	40	60	80	100	n	Лит-ра
	$p \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	3,000	2,894	2,803	2,722	2,651	2,588	2	5-867

12.



$T = 622\text{K}$	$t, \text{ мин}$	0	1	2	3	4	5	n	Лит-ра
	$p \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	6,000	5,731	5,515	5,337	5,188	5,060	5/2	5-866

13.



$T = 668\text{K}$	$t, \text{ мин}$	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	n	Лит-ра
	$p \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	3,000	2,909	2,831	2,763	2,703	2650	5/2	5-866

14.



$T = 303\text{K}$	$t, \text{ мин}$	0	2	4	6	8	10	n	Лит-ра
	$p \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	6,000	5,509	5,262	5,106	4,997	4,915	3	5-867

15.



$T = 332\text{K}$	$t, \text{ мин}$	0	1	2	4	5	6	n	Лит-ра
	$p \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	3,000	2,930	2,873	2,784	2,749	2,718	3	5-867

Примечание. Численные значения констант скоростей реакций взяты из справочников и монографий, а иногда при некоторых температурах рассчитаны с помощью интерполяции или экстраполяции, т.е. являются приближенными значениями и могут быть использованы только в учебном процессе (обозначены *).

Задание 2. По кинетическим данным изменения давления $p(t)$ в реакции мономолекулярного распада $A \rightarrow \nu B$ графическим методом и подбором возможных значений ν определить порядок реакции n и константу скорости реакции k . Возможные значения $\nu = 3/2, 2, 5/2$ и 3 ; $n = 1, 3/2, 2$. Способ решения на ЭВМ: в формулы (14, 17) подставлять возможные значения ν и по коэффициенту линейной корреляции выбрать оптимальный вариант решения.

Таблица 5

N, п/п	$T, \text{ K}$	Время реакции $t, \text{ ч}$ (или мин.)					
		Возрастание давления газов $p \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$					
1	500	0	5	10	15	20	25
		4,000	4,429	4,775	4,060	5,299	5,502
2	500	0	20	40	60	80	100
		30,00	34,06	37,59	40,68	43,40	45,82
3	400	0	10	20	30	40	50
		80,00	83,26	86,25	89,00	91,53	93,85
4	500	0	20	40	60	80	100
		80,00	92,30	103,66	114,14	123,82	132,75
5	400	0	2	4	6	8	10
		30,00	31,27	32,38	33,36	34,23	35,01
6	500	0	20	40	60	80	100
		80,00	86,15	91,83	97,07	101,91	106,37
7	400	0	10	20	30	40	50
		20,00	24,49	28,26	31,46	34,21	36,57
8	400	0	10	20	30	40	50
		3,000	3,372	3,688	3,958	4,194	4,399

9	500	0	10	20	30	40	50
		1,000	1,132	1,242	1,336	1,417	1,487
10	400	0	3	6	9	12	15
		2,000	2,248	2,459	2,639	2,795	2,933
11	600	0	20	40	60	90	100
		4,000	4,404	4,757	5,068	5,344	5,591
12	400	0	20	40	60	80	100
		4,000	4,538	5,009	5,424	5,792	6,121
13	500	0	3	6	9	12	15
		40,00	42,65	45,05	47,22	49,20	51,00
14	400	0	15	30	45	60	75
		4,000	4,195	4,356	4,490	4,604	4,702
15	500	0	20	40	60	80	100
		80,00	89,23	97,74	105,60	112,86	119,56

Ответы к заданию 1

По опытным данным $p(t)$ для газофазной реакции графическим путем подтвердить указанный порядок реакции n и определить константу скорости реакции k ; для реакции мономолекулярного распада рассчитать также давление $p_{1/2}$ перехода реакции во второй порядок при понижении давления (только в N 4–9).

N	Газы	$k[c^{n-1}t^{-1}]$	$k_t \cdot 10^4 [c^{-1}t^{-1}]$	$k_\infty [t^{-1}]$	$p_{1/2},$ кПа
1	C ₂ H ₅ Br	$3,54 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$			
2	C ₂ H ₅ Br	$6,60 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$			
3	N ₂ O ₅	$7,80 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$			
4	B ₂ H ₆	$8,79 \cdot 10^{-3} (\text{м}^3/\text{моль})^{1/2} 1/\text{ч}$	$1,922 \text{ м}^3/\text{моль} 1/\text{ч}$	$8,79 \cdot 10^{-4} \text{ ч}^{-1}$	14,18
5	B ₂ H ₆	$3,267 \cdot 10^{-2} (\text{м}^3/\text{моль})^{1/2} 1/\text{ч}$	$7,981 \text{ м}^3/\text{моль} 1/\text{ч}$	$2,485 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$	10,17
6	HCHO	$1,296 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль} 1/\text{ч}$	$0,2794 \text{ м}^3/\text{моль} 1/\text{ч}$	$9,81 \cdot 10^{-5} \text{ ч}^{-1}$	22,86
7	HCHO	$9,805 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль} 1/\text{ч}$	$2,09 \text{ м}^3/\text{моль} 1/\text{ч}$	$9,515 \cdot 10^{-4} \text{ ч}^{-1}$	11,77
8	NOBr	$3,109 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль} 1/\text{ч}$	$6,816 \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{мин.}$	$1,615 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$	49,93
9	NOBr	$1,012 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль} 1/\text{ч}$	$224,4 \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{мин.}$	$2,397 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$	24,25
10	C ₂ H ₂ + H ₂	$6,84 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль} 1/\text{ч}$			
11	C ₂ H ₂ + H ₂	$1,674 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль} 1/\text{ч}$			
12	CO + Cl ₂	$7,229 \cdot 10^{-3} (\text{м}^3/\text{моль})^{3/2} 1/\text{ч}$			
13	CO + Cl ₂	$2,941 \cdot 10^{-2} (\text{м}^3/\text{моль})^{3/2} 1/\text{ч}$			
14	Cl ₂ + 2NO	$7,5 \cdot 10^{-4} (\text{м}^3/\text{моль})^2 1/\text{ч}$			
15	Cl ₂ + 2NO	$1,488 \cdot 10^{-3} (\text{м}^3/\text{моль})^2 1/\text{ч}$			

Ответы к заданию 2.

Совместное определение кинетических параметров ν , n и k реакций мономолекулярного распада по изменению давления $p(t)$ при $V = const$ с помощью формул (14,17) на ЭВМ с применением итерации (подбор ν , n)

N варианта	T, K	$p \cdot 10^{-3}, Pa$	ν	n	$k \cdot 10^3 (M^3/моль)^{n-1} 1/ч$
1	500	4	2,0	2,0	25,0
2	500	30	2,5	1,5	1,8
3	400	80	1,5	1,0	8,5
4	500	80	3,0	1,0	4,0
5	400	30	1,5	1,5	15,0
6	500	80	2,0	1,0	4,0
7	400	20	3,0	1,5	5,0
8	400	3	2,5	2,0	10,0
9	500	1	2,5	2,0	40,0
10	400	2	2,5	2,0	50,0
11	600	4	2,5	2,0	405
12	400	4	3,0	2,0	3,0
13	500	40	2,0	1,5	7,5
14	400	4	1,5	2,0	6,0
15	500	80	2,5	1,0	4,0

Список литературы

1. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. 3-е изд., исправ. и доп. – М.: Химия, 1985. – С. 149.
2. Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. – М.: Мир, 1975. – 380 с.
3. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. – М.: Мир, 1980. – 854 с.
4. Эткинс П. Физическая химия. В 2-х томах. Т. 2. – М.: Мир, 1980. – 854 с.
5. Справочник химика. Т. III. 2-е изд., перераб. и доп. – М.-Л.: Химия, 1964. – С. 861–866.
6. Кондратьев В.Н. Константы скорости газофазных реакций: Справочник. – М.: Наука, 1970. – 350 с.
7. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1991. – С. 35.
8. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. В 3-х частях. Ч.1. – М.: Мир, 1969. – С. 99.
9. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. – М.: Мир, 1979. – С. 28.
10. Курс физической химии. В 2-х томах. Т. 2 / Под ред. Я.И. Герасимова. 2-е изд., исправ. – М.: Химия, 1973. – С.155.
11. Никольский Б.П., Смирнова Н.А. и др. Физическая химия / Под ред. Б.П. Никольского. 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987. – С.748.